

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-184765

(43)Date of publication of application : 28.06.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/3065

C23C 14/00

C23C 16/44

C23F 4/00

H01L 21/205

(21)Application number : 2000-384111

(71)Applicant : CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 18.12.2000

(72)Inventor : MORI ISAMU  
OHASHI MITSUYA  
KAWASHIMA TADAYUKI  
TAMURA TETSUYA  
TANAKA KENJI  
TODA MAKOTO

## (54) CLEANING GAS

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a cleaning gas for eliminating unwanted deposits deposited on the inner wall of a thin film formation equipment or the like and in jigs, components, pipings, or the like of the equipment.

**SOLUTION:** The cleaning gas consists of a COF<sub>2</sub> gas mixed with a CF<sub>2</sub>(OF)<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>OF, CF<sub>3</sub>OOCF<sub>3</sub>, or F<sub>2</sub> gas.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 18.05.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE RI ANK /15070

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-184765

(P2002-184765A)

(43) 公開日 平成14年6月28日 (2002.6.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 L 21/3065		C 2 3 C 14/00	B 4 K 0 2 9
C 2 3 C 14/00		16/44	J 4 K 0 3 0
16/44		C 2 3 F 4/00	A 4 K 0 5 7
C 2 3 F 4/00		H 0 1 L 21/205	5 F 0 0 4
H 0 1 L 21/205		21/302	F 5 F 0 4 5
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-384111 (P2000-384111)

(22) 出願日 平成12年12月18日 (2000.12.18)

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 毛利 勇

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ

ル硝子株式会社化学研究所内

(72) 発明者 大橋 満也

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ

ル硝子株式会社化学研究所内

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クリーニングガス

(57) 【要約】

【課題】 薄膜形成装置等の内壁、該装置の治具・部品、配管等に堆積した不要な堆積物を除去するためのクリーニングガスを提供する。

【解決手段】  $\text{COF}_2$  に、 $\text{CF}_2(\text{OF})_2$ 、 $\text{CF}_3\text{OF}$ 、 $\text{CF}_3\text{OOCF}_3$ 、または  $\text{F}_2$  を混合したガス。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 薄膜形成装置等の内壁、該装置の治具・部品、配管等に堆積した不要な堆積物を除去するためのクリーニングガスで、 $\text{COF}_2$ に、 $\text{CF}_2(\text{OF})_2$ 、 $\text{CF}_3\text{OF}$ 、 $\text{CF}_3\text{OOCF}_3$ 、または $\text{F}_2$ を少なくとも1種以上混合したクリーニングガス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、CVD法、スパッタリング法、ゾルゲル法、蒸着法を用いて薄膜、厚膜、粉体、ウイスカ等を製造する装置において、装置内壁、治具等に堆積した不要な堆積物を除去するためのクリーニングガスに関する。

## 【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】半導体工業を中心とした薄膜デバイス製造プロセス、光デバイス製造プロセスや超鋼材料製造プロセスでは、CVD法、スパッタリング法、ゾルゲル法、蒸着法を用いて種々の薄膜、厚膜、粉体、ウイスカが製造されている。これらを製造する際には膜、ウイスカや粉体を堆積させるべき目的物上以外の反応器内壁、目的物を担持する治具等にも堆積物が生成する。不要な堆積物が生成するとパーティクル発生の原因となるため良質な膜、粒子、ウイスカを製造することが困難になるため随時除去しなければならない。また、半導体やTFET等において回路を構成する各種の薄膜材料に回路パターンを形成するために薄膜材料を部分的に取り除くガスエッチングを行う必要があり、さらに、CVM（ケミカルヴェーパーマシーニング）においてはSiインゴット等をガスエッチングにより切断する必要がある。

【0003】このような不要な堆積物の除去を行ったり材料の切断を行ったりするエッチングガスやクリーニングガスに求められる性能としては、①クリーニング対象物に対する反応速度が高い、②クリーニング排ガスの処理が比較的容易である、③比較的大気中で不安定であり、地球温暖化に対する影響が小さい、等が望まれる。

【0004】しかし、現状では、このような不要な堆積物を除去するために、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{NF}_3$ 等のクリーニングガスが使用されている。しかしながら、これらのガスは非常に安定な化合物でありクリーニング後の排ガスの処理が困難であり、処理のために高温が必要であるためランニングコストが比較的高価である。また、環境中に安定に存在し地球温暖化係数が高いため環境への悪影響が問題となっている。

【0005】また、 $\text{COF}_2$ は、高い加水分解性を有する化合物であり大気中に放出すると $\text{CO}_2$ と $\text{HF}$ に分解するため地球温暖化の影響は無い。しかしながら、上述したクリーニングガスと比較してクリーニング性能が劣る問題があった。

## 【0006】

【課題を解決するための具体的手段】本発明者らは、鋭意検討の結果、 $\text{COF}_2$ に、 $\text{CF}_3\text{OF}$ 、 $\text{CF}_2(\text{OF})_2$ 、 $\text{CF}_3\text{OOCF}_3$ 、 $\text{F}_2$ のうちから選ばれる少なくとも1種のガスを混合することにより上述した問題を解決できることを見いだした。

【0007】すなわち、本発明は、クリーニング性能が劣る $\text{COF}_2$ に化学的に活性で加水分解性あるいは水酸化ナトリウムなどのアルカリとの反応性を有する $\text{CF}_3\text{OF}$ 、 $\text{CF}_2(\text{OF})_2$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{OOCF}_3$ を混合し、クリーニング性能の向上を図ると共に、除害が容易で地球温暖化の問題がない高性能なクリーニングガスを提供するものである。

【0008】本発明が対象とするエッチングもしくはクリーニングを行うべき物質は、B、P、W、Si、Ti、V、Nb、Ta、Se、Te、Mo、Re、Os、Ir、Sb、Ge、Au、Ag、As、Cr及びその化合物、具体的には酸化物、窒化物、炭化物及びこれらの合金が挙げられる。

【0009】また、クリーニングガスの混合の方法は、ボンベ内で予め混合しても良く、各ガスを個別に配管中で混合して使用しても良い。但し、 $\text{CF}_2(\text{OF})_2$ との混合ガスをボンベ内で加圧充填する場合、 $\text{CF}_2(\text{OF})_2$ は、40%以下1%以上が好ましい。 $\text{CF}_2(\text{OF})_2$ は、自己分解性が高いため、40%以上混合すると外部から何らかのエネルギーが自己分解する可能性があり、また1%以下ではクリーニング速度向上の効果が認められないため好ましくない。また、 $\text{F}_2$ をボンベ内で充填する場合は、ボンベ材質の耐久性の問題、さらに、ボンベ内で長期間高圧保存すると $\text{CF}_3\text{OF}$ の生成による組成変化も懸念されるため、20%以下が好ましい。しかし、1%以下になるとクリーニング性能の向上効果があまり認められないため好ましくない。次に $\text{CF}_3\text{OF}$ は、300℃以上の高温下でプラズマクリーニングを行う場合は、装置材料に腐蝕を考慮して50%以下の濃度で混合することが好ましく、1%未満では、クリーニング性能の向上が認められないため好ましくない。また、必要に応じてこれらの混合したクリーニングガスに $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ などの酸素含有ガスをさらに混合しても良い。

【0010】また、 $\text{COF}_2$ に $\text{CF}_3\text{OF}$ 、 $\text{F}_2$ を予めボンベ内で混合して保管するときは60℃以下で保管することが好ましく、 $\text{CF}_2(\text{OF})_2$ との混合の場合は40℃以下が好ましい。

【0011】該混合ガスでクリーニングするときの温度は、例えば容量結合方式のプラズマ発生電極を有する装置の場合、電極の材質がAlの場合は、電極温度400℃以下、ステンレスの場合は、250℃以下が材質の耐久性を抗力すると好ましい。圧力は、プラズマ発生器の種類に応じて適切な条件を選定すればよいが、ラジカル寿命を考慮すると、リモートプラズマ方法でクリーニン

グする場合は、13.32kPa以下、更に好ましくは、0.13～1.33kPaの範囲が好ましく、平行平板型電極によるプラズマクリーニングの場合は、1.33Pa～1.33kPaの範囲が好ましい。

【0012】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

【0013】実施例1～22、比較例1～5

COF<sub>2</sub>に、CF<sub>3</sub>OF、CF<sub>2</sub>(OF)<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>OOCF<sub>3</sub>、F<sub>2</sub>を種々の割合で混合してSiのプラズマエッチ

ング速度を測定した。エッチング条件は、電力密度0.4W/cm<sup>2</sup>、基板温度：室温、圧力：26.6Pa、流量100SCCMで実施した。その結果を表1に示した。なお、エッチング速度は±10%程度の誤差を含む。この結果から、COF<sub>2</sub>の99.5～100%濃度ガスを使用した場合と比較して高いエッチング速度が得られることが判る。

【0014】

【表1】

	COF <sub>2</sub> 濃度 (%)	混合ガス種	混合ガス種 濃度 (%)	エッチング速度 (nm/min)
比較例 1	100	無し	0	25
比較例 2	99.5	CF <sub>3</sub> OF	0.5	25
比較例 3	99.5	CF <sub>2</sub> (OF) <sub>2</sub>	0.5	25
比較例 4	99.5	CF <sub>3</sub> OOCF <sub>3</sub>	0.5	25
比較例 5	99.5	F <sub>2</sub>	0.5	25
実施例 1	99	CF <sub>3</sub> OF	1	27
実施例 2	95	CF <sub>3</sub> OF	5	68
実施例 3	90	CF <sub>3</sub> OF	10	92
実施例 4	60	CF <sub>3</sub> OF	40	121
実施例 5	50	CF <sub>3</sub> OF	50	180
実施例 6	60	CF <sub>3</sub> OF	60	209
実施例 7	99	CF <sub>2</sub> (OF) <sub>2</sub>	1	30
実施例 8	95	CF <sub>2</sub> (OF) <sub>2</sub>	5	79
実施例 9	90	CF <sub>2</sub> (OF) <sub>2</sub>	10	111
実施例 10	80	CF <sub>2</sub> (OF) <sub>2</sub>	20	164
実施例 11	60	CF <sub>2</sub> (OF) <sub>2</sub>	40	254
実施例 12	40	CF <sub>2</sub> (OF) <sub>2</sub>	60	288
実施例 13	99	CF <sub>3</sub> OOCF <sub>3</sub>	1	29
実施例 14	95	CF <sub>3</sub> OOCF <sub>3</sub>	5	71
実施例 15	90	CF <sub>3</sub> OOCF <sub>3</sub>	10	105
実施例 16	60	CF <sub>3</sub> OOCF <sub>3</sub>	40	118
実施例 17	50	CF <sub>3</sub> OOCF <sub>3</sub>	50	176
実施例 18	40	CF <sub>3</sub> OOCF <sub>3</sub>	60	194
実施例 19	99	F <sub>2</sub>	1	29
実施例 20	90	F <sub>2</sub>	10	73
実施例 21	80	F <sub>2</sub>	20	125
実施例 22	60	F <sub>2</sub>	40	172

【0015】実施例23～26、比較例6

下記エッチング条件にてWのエッチングを実施した。その結果、何れの条件でもCOF<sub>2</sub>が100%濃度の場合と比較して高いエッチング速度が得られており、クリーニングガスとしての性能が向上していることが解る。これらの結果を表2に示した。

エッチング条件

電力密度0.4W/cm<sup>2</sup>、基板温度：250℃、圧力：53.3Pa、総流量100SCCM

【0016】

【表2】

エッチング速度測定結果

	ガス種	エッチング速度
比較例 6	$\text{COF}_2$ (100%)	: 125 nm/min
実施例 23	$\text{COF}_2$ (70%) + $\text{CF}_3(\text{OF})_2$ (30%)	: 250 nm/min
実施例 24	$\text{COF}_2$ (70%) + $\text{CF}_3\text{OF}$ (30%)	: 215 nm/min
実施例 25	$\text{COF}_2$ (70%) + $\text{F}_2$ (30%)	: 255 nm/min
実施例 26	$\text{COF}_2$ (50%) + $\text{CF}_3\text{OOCF}_3$ (30%) + $\text{O}_2$ (20%)	: 235 nm/min

## 【0017】比較例7

$\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ と $\text{NH}_4$ を原料としてプラズマCVDを行い、接地電極上に約1.0 $\mu\text{m}$ の厚みのアモルファス状の水素含有窒化珪素を製作した。その際の反応器の器壁及び反応装置の底部には茶色の膜状あるいは粉状の化合物が堆積していた。この反応装置に $\text{COF}_2$ を53.3 Paの圧力で100SCCM流通させ、30分間プラズマを発生させた(0.3W/cm<sup>2</sup>)。反応後、反応器内壁を観察したところ、接地電極上の膜は消失していたが、反応器壁と底部の膜及び粉体は除去できていなかった。

## 【0018】実施例27

$\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ と $\text{NH}_4$ を原料としてプラズマCVDを行い、接地電極上に約1.0 $\mu\text{m}$ の厚みのアモルファス状の水素含有窒化珪素を製作した。その際の反応器の器壁

及び反応装置の底部には茶色の膜状あるいは粉状の化合物が堆積していた。この反応装置に $\text{COF}_2$ に $\text{CF}_3\text{OF}$ を20%添加したガスを53.3 Paの圧力で100SCCM流通させ、30分間プラズマを発生させた(0.3W/cm<sup>2</sup>)。反応後、反応器内壁を観察したところ、接地電極上の膜も反応器壁と底部の膜及び粉体も消失していた。

## 【0019】実施例28~30

実施例27と同様の方法で、 $\text{CF}_3\text{OF}$ を $\text{CF}_2(\text{OF})_2$ 、 $\text{CF}_3\text{OOCF}_3$ 並びに $\text{F}_2$ に変えてクリーニングを実施しても同様の結果が得られた。

## 【0020】

【発明の効果】本発明のクリーニングガスは、除害が容易で地球温暖化の影響が無く薄膜形成装置を容易にクリーニングできる。

フロントページの続き

- (72)発明者 川島 忠幸  
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内
- (72)発明者 田村 哲也  
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内
- (72)発明者 田仲 健二  
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内

- (72)発明者 戸田 誠  
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内

Fターム(参考) 4K029 DA01 EA05 FA09  
4K030 AA03 AA06 AA13 BA40 BB05  
DA06 KA08 KA30  
4K057 DA01 DB01 DB06 DB08 DD01  
DE06 DG12 DM02 DN10  
5F004 AA15 BA04 DA00 DA30 DB01  
DB08 DB10 DB12 DB13  
5F045 AA03 AB04 AC03 AC12 EB06

THIS PAGE RI ANK (USPTO)